

低温ペルチェ冷却用超伝導材料の最適ホール濃度 : ナノスケールでの高温超伝導の均一性

その他（別言語等） のタイトル	Study on the Optimal Hole Concentration of High-Tc Superconductors for Low Temperature Peltier Refrigeration : Homogeneity in r- and k-spaces of high-Tc superconductivity
著者	桃野 直樹, 阿部 哲, 田島 健士, 清水 茉椰, 守屋 佑基, 原田 諒佑, バール シュテファン, 戎 修二, 酒井 彰
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	27-31
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2826

低温ペルチェ冷却用超伝導材料の最適ホール濃度： ナノスケールでの高温超伝導の均一性

その他（別言語等） のタイトル	Study on the Optimal Hole Concentration of High-Tc Superconductors for Low Temperature Peltier Refrigeration : Homogeneity in r- and k-spaces of high-Tc superconductivity
著者	桃野 直樹, 阿部 哲, 田島 健士, 清水 茉椰, 守屋 佑基, 原田 諒佑, バール シュテファン, 戎 修二, 酒井 彰
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	27-31
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2826

低温ペルチェ冷却用超伝導材料の最適ホール濃度 ナノスケールでの高温超伝導の均一性

桃野 直樹^{*1, *2}, 阿部 哲^{*3}, 田島 健士^{*3}, 清水 茉椰^{*3}, 守屋 佑基^{*3}, 原田 諒佑^{*3}
シュテファン バール^{*4}, 戎 修二^{*1, *2}, 酒井 彰^{*1, *2}

Study on the Optimal Hole Concentration of High- T_c Superconductors for Low Temperature Peltier Refrigeration Homogeneity in r - and k -spaces of high- T_c superconductivity

Naoki MOMONO^{*1, *2}, Satoshi ABE^{*3}, Takeshi TAJIMA^{*3}, Maya SHIMIZU^{*3}, Yuki MORIYA^{*3}
Ryosuke HARADA^{*3}, Stefan BAAR^{*4}, Shuji EBISU^{*1, *2}, and Akira SAKAI^{*1, *2}

(原稿受付日 平成 25 年 9 月 30 日 論文受理日 平成 26 年 1 月 24 日)

Abstract

We have studied homogeneity of the superconductivity in the Bi-based high- T_c cuprates ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) to utilize as a thermoelectrically passive leg of Peltier junctions at low temperatures. Homogeneity of the superconductivity, investigated by Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy, depends on hole concentration in average. The superconductivity tends to be more homogeneous at higher hole concentrations. Taking it into account that the Peltier junctions with superconducting passive legs work below the liquid nitrogen temperature (~ 77 K), the optimal hole concentration for passive Peltier refrigeration will be around slightly higher hole concentrations than optimal hole concentration for T_c .

Keywords : Homogeneity, Superconductivity, Peltier refrigeration

1 はじめに

我々は希土類プロジェクト磁気冷凍タスクの後を受け、希土類化合物を応用した新規な低温冷凍器の開発を目指し、平成 24 年度後半からこの「ペルチェ冷凍」タスクをスタートさせた。現在も環境調和材料工学研究センター希土類プロジェクト内のタスクの一つとして研究を継続させている。本報告では、これまでの主な成果について簡単に

述べる。

現在、精密物性評価や分析などでは、液体窒素温度以下 (~ 77 K 以下) の低温に試料を冷やした上で、ミクロな測定を行う場合が多い。その場合、走査プローブ顕微鏡 (例えば、原子間力顕微鏡) などのナノテクノロジーを用いた装置では、原子スケールで振動がない静穏な低温環境が必要となる。コンプレッサーを必要とする GM 冷凍機やパルスチューブ冷凍機による冷却では原子レベルでの静穏化が困難なため、通常、液体ヘリウムによる冷却が行われている。しかし、近年、ヘリウムが戦略物質化したことや省資源の観点から、ヘリウムを使わない冷却が強く求められている。

ヘリウムフリーの冷却方法として、ペルチェ冷

*1 室蘭工業大学 しくみ情報系領域

*2 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター

*3 室蘭工業大学 応用理化学系専攻

*4 室蘭工業大学 物質工学専攻

却が従来から知られている。ペルチェ冷却は、現在、小型の冷蔵庫や恒温制御などに広く用いられているが、その温度領域は室温近傍が中心であり、様々な研究機関や大学等で使われる低温領域（液体窒素温度以下）とはまだ離れている。液体窒素温度以下でのペルチェ冷却用材料は精力的に研究されているが、まだその応用には至っていない。低温領域において高いゼーベック係数と低い熱伝導率を有する p 型と n 型素子の両方を開発する必要があることが大きな問題の一つとなっている。

この問題を解決する方法の一つとして、p 型と n 型の両方の素子を使う代わりに、片方の素子を超伝導体で置き換える方法がある。これは、超伝導状態では電子系の熱伝導率がゼロとなる性質を利用するものであり、通常のペルチェ素子と異なり熱を輸送する働きが無いいため、パッシブ素子と呼ばれる。

これまでに、n 型素子で低温において比較的高いゼーベック係数と低い熱伝導率をもつ材料（Bi-Sb 合金）と銅酸化物超伝導体を組み合わせた研究が報告されており、液体窒素温度から 5 K ~ 7 K 程度さらに温度を下げることに成功している。これらの研究では、n 型素子と組み合わせる超伝導体として単純に超伝導転移温度 T_c が高い Y 系や Bi 系の銅酸化物が用いられている。近年の銅酸化物に関する研究の進展を踏まえると、それらの超伝導体をパッシブ素子用としてより最適化することが可能である。

近年、銅酸化物超伝導体の超伝導がキャリア濃度（ホール濃度）に依存して本質的に不均一になることが報告されている。この超伝導の不均一さは超伝導転移温度には直接的には関係なく、試料のキャリア濃度や競合する他の秩序などに関係すると考えられている。パッシブ素子として使うためには、均一な超伝導により熱伝導が十分に小さくなることが求められる。

本タスクでは、これらを踏まえ、銅酸化物超伝導体においてパッシブ素子に最適な組成を明らかにすることを目的としている。これにより、低温冷却用ペルチェ素子の冷却能力が向上し、最終的にヘリウムを使わない無振動で高効率な小型冷凍機の実現につながると考えている。

2 実験

試料は 90 K 級の高温超伝導体である Bi2212 系

銅酸化物 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) を用いた (図 1)。この系は 2 枚の Bi-O 面がファンデルワールス力で弱く結合しており、その面間で容易に劈開できる。劈開により清浄な原子面が得られるため、これまでもミクロな実験に多く用いられている。

Bi2212 系を含め銅酸化物超伝導体では、超伝導転移温度 T_c の高温から擬ギャップと呼ばれるギャップ様構造がフェルミ面上に発達することが明らかとなっている。この擬ギャップの発達は、 T_c や超伝導の均一性に影響すると考えられ、現在でも擬ギャップと超伝導の関心に興味を持たれている。我々は、赤外線イメージ炉を用いた溶媒移動型浮遊帯域法 (Traveling Solvent Floating Zone 法) によりキャリア濃度（ホール濃度）を系統的に変えた Bi2212 単結晶を作製し、その超伝導の均一性を磁場中比熱、電子ラマン分光、走査トンネル顕微鏡・分光から調べた。

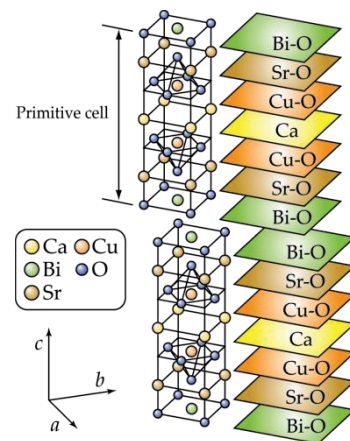


図 1 Bi2212 の結晶構造

3 結果と考察

3.1 磁場中比熱

Bi2212 系をはじめ、全ての銅酸化物超伝導体の超伝導は d 波の対称性を持つ。この系の d 波超伝導ギャップはフェルミ面の (π, π) 方向にノードを持ち、 $(\pm\pi, 0)$, $(0, \pm\pi)$ 方向（アンチノード）で最大となる。 d 波超伝導体に $T < T_c$ で磁場を印加すると、フェルミエネルギー (E_F) 付近の状態密度がドップラーシフトにより回復する。この状態密度の回復はノード付近で起こり、その大きさは、 $H^{1/2}$ 乗に比例する。電子比熱 C_{el} の温度に比例する項 (T -linear 項) の係数 $\gamma(T)$ は E_F 付近の状態密度を

反映するため、 γ も $H^{1/2}$ 乗に比例して回復する．このときの比例係数を A とすると、 A は

$$A = \frac{4k_B^2}{3\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\phi_0}} \frac{nV_{\text{mol}}}{d} \frac{a}{v_\Delta}$$

で与えられる．ここで、 n は Cu-O 面の枚数、 d は Cu-O 面間の距離、 V_{mol} はモル体積、 a は磁束格子で決まる定数、 ϕ_0 は磁束量子、 v_Δ はギャップスロープである．上式より、 γ の磁場依存性から d 波ギャップのノード近傍におけるギャップスロープ v_Δ が求められることが分かる．このギャップスロープ v_Δ をアンチノード領域 $((\pm\pi, 0), (0, \pm\pi)$ 付近) へ外挿することにより、 d 波超伝導ギャップの大きさ Δ_0 が得られる．比例係数 A を正確に求めるためには磁場による Schottky 比熱を考慮する必要があるが、本研究では 2 レベル系に対する Schottky 項を現象論的に取り入れてグローバルフィッティングを行い、磁場中の γ を決めた．

図 2 にフィッティングから決めた γ の磁場依存性を示す．実線は $\gamma = AH^{1/2}$ の理論曲線である．両者が良く一致していることが分かる．理論曲線の係数 A から v_Δ と Δ_0 を求めると、それぞれ $v_\Delta = 7.4 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ 、 $2\Delta_0 = 36 \text{ meV}$ となった．これらは既に報告されている他の実験結果と符合する．

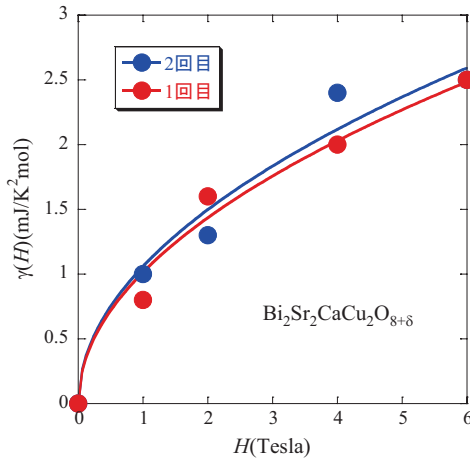


図 2 γ の磁場依存性

3.2 電子ラマン分光

超伝導体に対する電子ラマン分光実験では、ラマンスペクトルに現れる pair-breaking peak のエネルギーから超伝導ギャップの大きさ $2\Delta_0$ を求めることができる．また、入射光の偏向方向と検出する散乱光の偏向方向を変えることにより、フェル

ミ面の特定の領域におけるギャップを調べることが可能である．例えば、銅酸化物超伝導体の場合、Cu-O 結合軸方向（以後、 x 軸）に偏向した光を照射し、それと 90 度ずれた方向（以後、 y 軸）に偏向した光を検出するとノード付近を反映する B_{2g} モードのラマンスペクトルが得られる．また、 x 軸から 45 度ずれた方向に偏向した光を照射し、それと 90 度ずれた方向に偏向した光を検出するとアンチノード付近を反映する B_{1g} モードのラマンスペクトルが得られる．

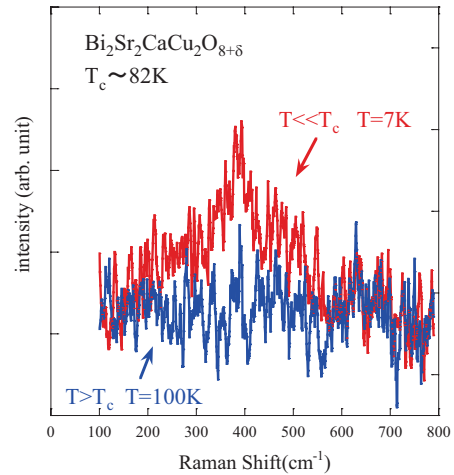


図 3 B_{1g} ラマンスペクトル

図 3 に $T = 7 \text{ K}$ ($\ll T_c$) と $T = 100 \text{ K}$ ($> T_c$) で得られた B_{1g} スペクトルを示す． $T = 7 \text{ K}$ のスペクトルでは、 390 cm^{-1} 付近にブロードなピークが見られる．そのエネルギーからギャップの大きさを求めると、 $2\Delta_0 = 48 \text{ meV}$ となる．この大きさは、磁場中比熱の結果より 3 割程度大きい．これは、高ホール濃度においても擬ギャップがアンチノード付近で発達しているためと考えられる．

3.3 走査トンネル顕微鏡・走査トンネル分光

走査トンネル顕微鏡・分光 (STM/STS) の実験では、原子像を観測した上で、原子像上の各点でトンネルスペクトルを測定することにより、超伝導ギャップの場所依存性をナノスケールで調べることができる．図 4 に T_c が最も高くなる最適ホール濃度より少し低ホール濃度の単結晶試料で観測した原子像を示す．Bi2212 に特徴的な 1 次元の変調構造に加えて個々の原子 (Bi 原子) が明瞭に見えている．図 5 に原子像を観測した上で測定した STS スペクトルの場所依存性を示す．STS スペク

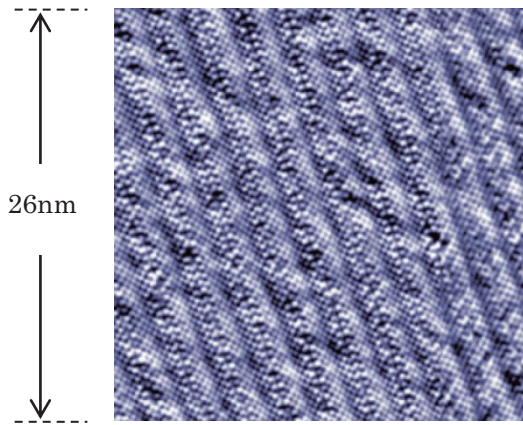


図4 Bi2212 の原子像 (小さな白丸が Bi 原子)

トルはナノスケールで大きく変化しているが、図5の上部のスペクトルに見られるようなギャップ端にシャープなピークを持つV字型のギャップが典型的な d 波の超伝導ギャップである。ピーク位置のバイアス電圧が超伝導ギャップの大きさ Δ_0 に対応する。図より Δ_0 は場所により大きく変化し、超伝導が非常に不均一なことが分かる。特に、図5の下部では広いエネルギー範囲にわたりスペクトルが大きく抑制されるような STS スペクトル (Zero Temperature Pseudo Gap, ZTPG) が多く見られる。

高ホール濃度の Bi2212 試料の STS スペクトルでは、ZTPG 的なスペクトルは少なくなり、ギャップ端のピークがシャープなスペクトルの割合が増す。このようなホール濃度による変化は、低ホール濃度の試料では高ホール濃度の試料より擬ギャップが顕著に発達するためと考えられる。

3.4 超伝導の不均一性とホール濃度

磁場中比熱、電子ラマン分光の結果は高ホール濃度試料でもアンチノードにおいてギャップが単純な d 波ギャップの場合よりも大きいことを意味する。しかし、ラマン分光と比熱から求めたギャップの差は小さいため、擬ギャップの発達の程度は弱いと考えられる。一方、STM/STS の結果は、 T_c が最も高い最適ホール濃度やそれより低ホール濃度の試料では擬ギャップの発達が顕著で超伝導ギャップがかなり不均一であることを意味する。

ところで、最初に述べたように $T \ll T_c$ における超伝導状態では、超伝導ギャップの発達によりフェルミ面が消失し、電子による熱伝導性が失われる。しかし、擬ギャップが発達し超伝導ギャップ

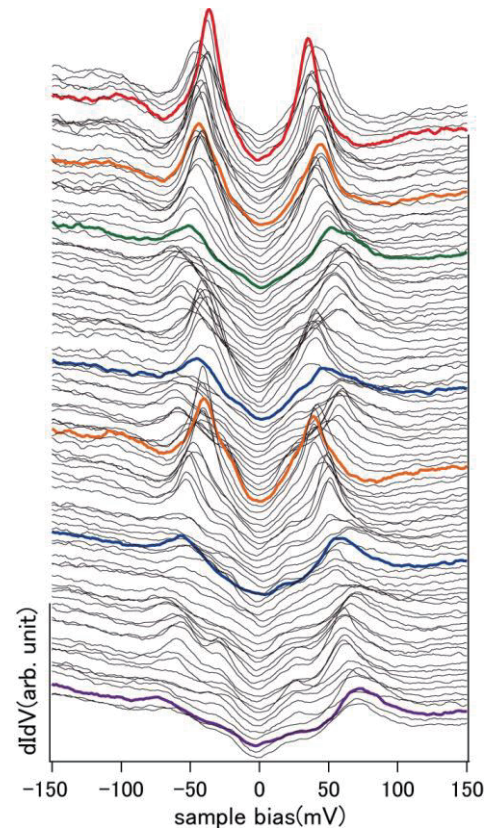


図5 Bi2212 における STS スペクトルの場所依存性

が不均一になり、場所により超伝導性が悪くなると、そこではフェルミ面の状態密度が増加し、電子系による熱伝導性が回復すると考えられる。超伝導体をパッシブ型のペルチェ素子材料として応用するためには、均一な超伝導により熱伝導が大きく抑制されていることが重要である。したがって、今回の結果から、ペルチェ素子材料として最適なのは、 T_c が最も高い最適ホール濃度の試料ではなく、 T_c は下がるがホール濃度がより高い試料であると考えられる。一方で、ペルチェ素子を液体窒素温度付近から使うことを考慮すると、液体窒素温度 (77 K) より高温の T_c を有する必要がある。従って、Bi2212 系試料では、 T_c が最も高い 95 K と窒素温度 77 K の中間程度となる若干高ホール濃度の超伝導体試料がペルチェ素子材料として最適と考えられる。

今後は、この若干高ホール濃度の Bi2212 試料を Bi-Sb 合金と組み合わせてペルチェ素子を作製し、液体窒素温度からどの程度まで温度が下がるかを調べる予定である。また、 T_c が Bi2212 系よりも高い他の系の銅酸化物高温超伝導体との組合せについても調べていく予定である。

参考文献

- (1) N. Momono, S. Kuribayashi, Y. Amakai, S. Murayama, S. Torii, and H. Takano, Stripe order and superconductivity in the mechanically milled $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, J. Phys. Conf. Ser. **400** (2012) 022077 (4 pages).
- (2) T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda, and M. Ido, Ni-impurity effects on the superconducting gap of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ studied from the magnetic field and temperature dependence of the electronic specific heat, Phys. Rev. B **85** (2012) 134522 (4 pages).
- (3) J. Chang, J. S. White, M. Laver, C. J. Bowell, S. P. Brown, A. T. Holmes, L. Maechler, S. Strässle, R. Gilardi, S. Gerber, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda, M. Ido, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, C. D. Dewhurst, R. Vavrin, J. Gavilano, J. Kohlbrecher, E. M. Forgan, and J. Mesot, Spin density wave induced disordering of the vortex lattice in superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, Phys. Rev. B **85** (2012) 134520 (4 pages).